

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-119248  
 (43)Date of publication of application : 15.04.2004

(51)Int.Cl. H01B 13/00  
 C01G 1/00  
 C01G 29/00  
 H01B 12/10

(21)Application number : 2002-282602 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
 INTERNATL SUPERCONDUCTIVITY TECHNOLOGY CENTER

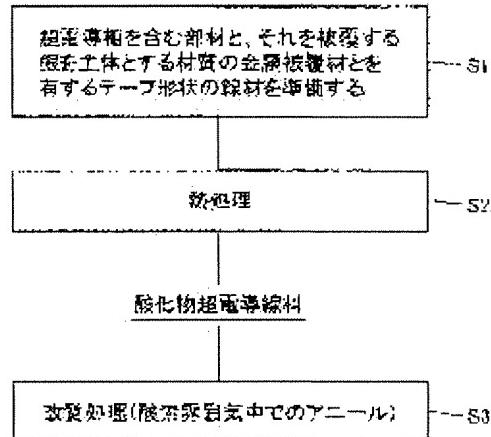
(22)Date of filing : 27.09.2002 (72)Inventor : KANEKO TETSUYUKI  
 YUMURA HIROYASU

## (54) REFORMING METHOD OF BISMUTH GROUP OXIDE SUPERCONDUCTIVE WIRE MATERIAL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a bismuth group oxide superconductive wire material capable of improving critical current density ( $J_c$ ) at a low temperature of the order of 20K.

**SOLUTION:** The reforming method of the bismuth group oxide superconductive wire material is to anneal an oxide superconductive wire material 5 with an oxide superconductor 1 containing a Bi2223 phase as a main component and also a Bi2212 phase coated with a metal coating material 2 composed of a material with silver as a main component in an atmosphere containing oxygen at a temperature range of 300° C or higher and 600° C or lower.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.2003  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 3735092  
 [Date of registration] 28.10.2005  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-119248

(P2004-119248A)

(43) 公開日 平成16年4月15日(2004.4.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
**H01B 13/00**  
**C01G 1/00**  
**C01G 29/00**  
**H01B 12/10**

F 1  
**H01B 13/00**  
**C01G 1/00**  
**C01G 29/00**  
**H01B 12/10**

テーマコード (参考)  
**4 G 0 4 7**  
**4 G 0 4 8**  
**5 G 3 2 1**

審査請求 有 請求項の数 4 O.L. (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-282602 (P2002-282602)  
(22) 出願日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「超電導応用基板技術研究開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000002130  
住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
391004481  
(71) 出願人 財団法人国際超電導産業技術研究センター  
東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開  
発ビル6階  
(74) 代理人 100064746  
弁理士 深見 久郎  
(74) 代理人 100085132  
弁理士 森田 俊雄  
(74) 代理人 100083703  
弁理士 仲村 義平  
(74) 代理人 100096781  
弁理士 堀井 豊

最終頁に続く

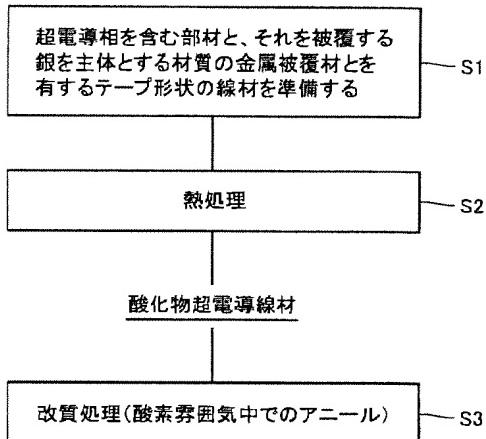
(54) 【発明の名称】 ピスマス系酸化物超電導線材の改質方法

## (57) 【要約】

【課題】 20 K程度の低温における臨界電流密度 ( $J_c$ ) を向上できるピスマス系酸化物超電導線材の改質方法を提供する。

【解決手段】 本発明のピスマス系酸化物超電導線材の改質方法は、Bi<sub>2</sub>2223相を主体として含み、かつBi<sub>2</sub>2212相を含む酸化物超電導体1を、銀を主体とする材質よりなる金属被覆材2で被覆した酸化物超電導線材5を、酸素を含む雰囲気中で300°C以上600°C以下の温度でアニールすることを特徴とする。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

Bi<sub>2</sub>2223相を主体として含み、かつBi<sub>2</sub>2212相を含む酸化物超電導体を、銀を主体とする材質よりなる金属被覆材で被覆した酸化物超電導線材を、酸素を含む雰囲気中で300°C以上600°C以下の温度でアニールすることを特徴とする、ビスマス系酸化物超電導線材の改質方法。

## 【請求項 2】

前記酸素を含む雰囲気は酸素が100mol-%の雰囲気であることを特徴とする、請求項1に記載のビスマス系酸化物超電導線材の改質方法。

## 【請求項 3】

20mol-%以下の酸素濃度を有する雰囲気下で、かつ800°C以上の温度で熱処理され左前記酸化物超電導線材に前記アニールが行なわれることを特徴とする、請求項1または2に記載のビスマス系酸化物超電導線材の改質方法。

## 【請求項 4】

前記酸化物超電導体におけるBi<sub>2</sub>2212相の含有量は5mol-%以上20mol-%以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のビスマス系酸化物超電導線材の改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ビスマス系酸化物超電導線材の改質方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、酸化物超電導線材の1つとして、ビスマス(Bi)系の酸化物超電導線材が知られている。このBi系の酸化物超電導線材は、液体窒素温度での使用が可能であり、比較的高い臨界電流密度を得ることができる。また、このBi系の酸化物超電導線材は、長尺化が比較的容易なため、超電導ケーブルやマグネットへの応用が期待されている。

## 【0003】

このようなBi系の酸化物超電導材料においては、粉末を熱処理した後に金属シースにて被覆し、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理することにより、高い臨界電流密度を有する単芯の酸化物超電導線材が得られている。

## 【0004】

また、酸化物超電導材料を主成分とする粉末を熱処理した後に金属シースにて被覆し、伸線加工を施した後、合して多芯線とし、伸線加工および圧延加工を施した後、さらに熱処理することにより、同様に高い臨界電流密度を有する酸化物超電導多芯線材が得られている。

## 【0005】

さらに、従来、このような酸化物超電導線材の製造において、圧延加工および熱処理のステップを複数回繰返すことにより、より高い臨界電流密度を有する酸化物超電導線材が得られることが知られている。

## 【0006】

なお、超電導線材は、たとえば以下の非特許文献1～3に開示されている。

## 【0007】

## 【非特許文献1】

綾井、他6名、「シリコン単結晶引上炉マグネット用高温超電導線材の開発」、S E I テクニカルレビュー、2001年9月、第159号、P. 123-128

## 【0008】

## 【非特許文献2】

小沼、松本著、「超電導材料と線材化技術」、工学図書株式会社、1995年10月

## 【0009】

10

20

40

50

## 【非特許文献 3】

マエダ (Hirosaki Maeda)、トガノ (Kazumasa Togano) 編、「ビスマスースペースト ハイテンペラチュア スーパーコンダクターズ (Bismuth-based High-temperature superconductors)」、(米国)、マーセルデッカー (Marcel Dekker, Inc.)、1996年

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の Bi 系酸化物超電導線材は、20 K 程度の低温における臨界電流密度 ( $J_c$ ) が低いため、低温で高性能が必要とされる用途には適さないという問題点があ  
10 った。

## 【0011】

それゆえ本発明の目的は、20 K 程度の低温における臨界電流密度 ( $J_c$ ) を向上できる Bi 系酸化物超電導線材の改質方法を提供することである。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明のビスマス系酸化物超電導線材の改質方法は、Bi<sub>2</sub>2223相を主体として含みかつBi<sub>2</sub>2212相を含む酸化物超電導体を、銀を主体とする材質よりなる金属被覆材で被覆した酸化物超電導線材を、酸素を含む雰囲気中で300°C以上600°C以下の温度でアニールすることを特徴とするものである。

20

## 【0013】

本願発明者らは、Bi<sub>2</sub>2223相を主体とする酸化物超電導体にBi<sub>2</sub>2212相が含まれていることに着目し、鋭意検討した結果、酸素雰囲気中でアニールすることによりそのBi<sub>2</sub>2212相の酸素含有量が変化することで、20 K 程度の低温における臨界電流密度が向上することを見出した。以下、20 K 程度の低温において臨界電流密度が向上することの原理について説明する。

## 【0014】

酸化物超電導線材の酸化物超電導体（超電導フィラメント部）中には、Bi<sub>2</sub>2223相を主体としてBi<sub>2</sub>2212相が含まれている（酸化物超電導体の100%を2223相とした線材は現状では実現されていない）。このような線材に酸素雰囲気中でアニールを施し、Bi<sub>2</sub>2212相に酸素を吸収させると、下記のような性質によって線材の低温特性が向上する。

30

## 【0015】

(1) Bi<sub>2</sub>2212相について

Bi<sub>2</sub>2212相では、酸素雰囲気中でアニールすることにより、酸素の含有量が大きく変化する。つまり、酸素雰囲気中でアニールすることにより、(Bi<sub>2</sub>Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+z</sub>のzが変化し、Bi<sub>2</sub>2212相の臨界温度 ( $T_c$ ) や臨界電流密度 ( $J_c$ ) が変化する。具体的には、zが大きくなると、臨界温度  $T_c$  は低下する (70 K ~ 90 K の範囲で変化する)。また、20 K 程度の低温での臨界電流密度  $J_c$  が上がり、77 K 程度の高温での臨界電流密度  $J_c$  が下がる。

40

## 【0016】

このような変化が生じる理由は、Bi<sub>2</sub>2212相中の酸素量が増えると伝導を担うキャリア（ホール）濃度が増えることに起因している。つまり、臨界温度  $T_c$  に関しては、 $T_c$  が高くなる最適なホール濃度が存在するため、酸素を入れ過ぎると臨界温度  $T_c$  は低下するが、臨界温度  $T_c$  より十分低温での臨界電流密度  $J_c$  に関しては、キャリア濃度が高いほど電気伝導が良くなるため臨界電流密度  $J_c$  は向上する。また、高温での臨界電流密度  $J_c$  に関しては、臨界温度  $T_c$  (たとえば 77 K : Bi<sub>2</sub>2212相の臨界温度  $T_c$ ) がそれに近くあるいはそれ以下となるため、臨界電流密度  $J_c$  も低下することになる。

## 【0017】

50

(2) Bi2223相について

Bi2223相は、酸素を吸収したり、排出することは非常に少なく、酸素雰囲気中でアニールしても酸素含有量が変化することはほとんどない。つまり、 $(BiPb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ の $\delta$ はほとんどゼロから変化しない。よって、酸素雰囲気中でアニールしてもBi2223相の臨界温度 $T_c$ や臨界電流密度 $J_c$ が変化することはない。

【0018】

上記をまとめると下の表1のようになり、その表1にあるように酸素雰囲気中のアニールによってBi2223相の性質が変化しないのに対し、Bi2212相は酸素を含有してその性質を変化させるため、線材全体として20K程度の低温での臨界電流密度 $J_c$ が向上することになる。

10

【0019】

【表1】

		アニール前	アニール後
①	Bi2223相の性能( $T_c$ , $J_c$ 高&低温)	→	変化なし
②	Bi2212相 $T_c$	高	低
③	Bi2212相の高温 $J_c$ (77K程度)	高	低(上②の理由から)
④	Bi2212相の低温 $J_c$ (20K以下)	低	高
⑤	線材全体の高温 $J_c$ (77K程度)	高	低(上①+③の理由から)
⑥	線材全体の低温 $J_c$ (20K以下)	低	高(上①+④の理由から)

【0020】

またアニール温度を300℃以上600℃以下としたことにより、Bi2212相に効果的に酸素を含有できることとともに、Bi2223相の分解を防止することができる。つまり、300℃未満では、Bi2212相への酸素の出入りが起こらず、700℃を超えると、主相であるBi2223相が分解してしまう。

20

【0021】

上記のビスマス系酸化物超電導線材の改質方法において好ましくは、酸素を含む雰囲気は酸素が100mol%の雰囲気である。

30

【0022】

上記のビスマス系酸化物超電導線材の改質方法において好ましくは、20mol%以下の酸素濃度を有する雰囲気下で、かつ800℃以上の温度で熱処理された酸化物超電導線材に前記アニールが行なわれる。

【0023】

上記のビスマス系酸化物超電導線材の改質方法において好ましくは、酸化物超電導体におけるBi2212相の量は5mol%以上20mol%以下である。

40

【0024】

酸素雰囲気中におけるアニールによる臨界電流密度 $J_c$ の変化率(アニール後の $J_c$ /アニール前の $J_c$ )だけを考えれば、Bi2212相が多いほうがよいが(極端に言えばBi2212相が100%)、絶対値を比較した場合Bi2223相が主相であるほうが臨界電流密度 $J_c$ の絶対値は大きくなる。そのため、Bi2212相の量の最適範囲は5mol%以上20mol%以下である。

【0025】

なお、本願明細書中において「Bi2223相」とは、ビスマスと鉛とストロンチウムとカルシウムと銅とを含み、その原子比として(ビスマスと鉛):ストロンチウム:カルシウム:銅が2:2:3と近似して表される $(BiPb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ 超電導相のことである。

50

## 【0026】

また、「Bi<sub>2</sub>2212相」とは、ビスマスと鉛とストロンチウムとカルシウムと銅とを含み、その原子比として(ビスマスと鉛)：ストロンチウム：カルシウム：銅が2：2：1：2と近似して表されるBi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系の酸化物超電導相であり、具体的には(BiPb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+z</sub>超電導相のことである。

## 【0027】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図に基づいて説明する。

## 【0028】

図1は、本発明の一実施の形態における酸化物超電導線材の製造方法および改質方法を示す図である。図1を参照して、Bi、Pb、Sr、CaおよびCuが所定の組成比になるように、酸化物あるいは炭酸化物の原料粉が混合される。この混合粉に700～860℃程度の熱処理が複数回施され、(BiPb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8+z</sub>(Bi2212相)と(BiPb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+z</sub>(Bi2223相)と非超電導相とから構成される充填用粉末が用意される。本粉末が銀パイプに充填され伸線による縮径加工が施される。この線が切断され、61本の合用素線が形成される。この61本の素線が別の素線挿入用の銀パイプ内に挿入され、61芯を持つ多芯構造が形成される。この多芯母材にさらに伸線加工が施され、長尺材とされた後、圧延加工が施されて、外径サイズがたとえば幅4.2mm、厚さ0.24mmで、銀比(線材の横断面における酸化物超電導体部分の面積に対する金属被覆材部分の面積の比)がたとえば1.5のテープ形状の線材が形成される(ステップS1)。

10

20

## 【0029】

このテープ形状の線材に、大気中800℃以上の熱処理が施される。この後、テープ形状の線材に再度圧延処理が施され、さらに大気中で800℃以上の熱処理が施されることによって酸化物超電導線材が形成される(ステップS2)。

## 【0030】

このようにして得られた酸化物超電導線材に、改質処理が施される。この改質処理は、酸化物超電導線材に酸素を含む雰囲気中にて800℃以上600℃以下の温度でアニールを施すことにより行なわれる(ステップS3)。これにより、図2に示す改質された酸化物超電導線材5が得られる。

30

## 【0031】

上記アニールを行な際の酸素を含む雰囲気は、酸素が100mol-%の雰囲気であることが好ましい。また、20mol-%以下の酸素濃度を有する雰囲気下で、かつ800℃以上の温度で熱処理された酸化物超電導線材に上記アニールが行なわれることが好ましい。

## 【0032】

図2を参照して、本発明の酸化物超電導線材5は、複数本の酸化物超電導体(超電導フィラメント)1と、複数本の酸化物超電導体1の表面を被覆しかつ銀を主体とする材質よりなる金属被覆材2とを有している。酸化物超電導体1は、Bi2223相を主体として含み、かつBi2212相を含んでいる。この酸化物超電導体1におけるBi2212相の含有量は5mol-%以上20mol-%以下であることが好ましい。また金属被覆材2は、たとえば銀よりなっている。

40

## 【0033】

なお、上記においては多芯構造の酸化物超電導線材について説明したが、1本の酸化物超電導体(超電導フィラメント)を、銀を主体とする材質よりなる金属被覆材で被覆した単芯構造の酸化物超電導線材についても本発明を適用することができます。

## 【0034】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

## 【0035】

まず、図1を用いて説明した方法により、61芯を持つ多芯構造で、外径サイズが幅4.

50

2 mm、厚さ0.24 mmで、銀比が1.5のテープ形状のBi系酸化物超電導線材を作成した。

【0036】

図1におけるアニール（ステップS3）は、酸素気流中で行ない、アニール時間を20時間とし、下の表2に示すようにアニール温度を変化させて行なった。また、酸化物超電導体1中のBi<sub>2</sub>2212相の量も変化させた。各試料のアニール前の77Kおよび20Kでの各臨界電流値I<sub>c</sub>とアニール後の77Kおよび20Kでの各臨界電流値I<sub>c</sub>とを表2に併せて示す。

【0037】

なお、使用した線材は同一ロットから選択し、各線材中の超電導部の断面積はすべて同じとする。よって、下の表1における臨界電流値I<sub>c</sub>の大きさは臨界電流密度J<sub>c</sub>（J<sub>c</sub>=I<sub>c</sub>/超電導部断面積）に比例する。

【0038】

【表2】

試料番号	Bi2212相量(%)	アニール前		アニール後		温度(°C)	Ic(A)①	Ic(A)②	②/①
		77K Ic(A)	20K Ic(A)①	77K Ic(A)	20K Ic(A)②				
1	9	95	500	無し	-	-	-	-	-
2	9	95	500	100	95	500	500	500	1.0
3	9	95	500	200	95	500	500	500	1.0
4	9	95	500	300	94	512	512	512	1.02
5	9	95	500	400	92	530	530	530	1.06
6	9	95	500	500	90	555	555	555	1.11
7	9	95	500	600	89	550	550	550	1.1
8	9	95	500	700	70	480	480	480	0.96
9	9	95	500	800	60	345	345	345	0.69
10	2	100	527	500	99	528	528	528	1.0
11	5	97	511	500	96	543	543	543	1.06
12	9	95	500	500	90	555	555	555	1.11
13	13	92	485	500	88	540	540	540	1.11
14	19	90	474	500	82	530	530	530	1.12
15	25	83	437	500	75	500	500	500	1.14
16	50	60	316	500	50	410	410	410	1.3

## 【0039】

表2の結果より、酸素雰囲気中で300°C以上600°C以下の温度でアニールを行なうことにより、低温(20K)での臨界電流値  $I_c$  (臨界電流密度  $J_c$ ) がアニール前よりも向上していることがわかる。また、酸化物超電導体1中のBi2212相の量を5mol%以上20mol%以下とすることにより、アニール後の臨界電流値  $I_c$  が530A以上となっており、臨界電流値  $I_c$  (臨界電流密度  $J_c$ ) の絶対値が大きくなっていることがわかる。

## 【0040】

また、アニールを行なう前と500°Cの温度でアニールを行なった後の酸化物超電導線材の各温度(K)における臨界電流値  $I_c$  を調べた。その結果を図3に示す。

## 【0041】

図3の結果より、20K程度以下から臨界電流値  $I_c$  は、アニール後の試料のほうがアニ

10

20

30

40

50

ール前の試料よりも高くなっていることがわかる。

#### 【0042】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 【0043】

##### 【発明の効果】

以上説明したように本発明のビスマス系酸化物超電導線材の改質方法によれば、酸素雰囲気中でアニールすることによりその Bi<sub>2</sub>2212 相の酸素含有量が変化するため、20 K 10 度の低温における臨界電流密度が向上する。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における酸化物超電導線材の製造方法および改質方法を示す図である。

【図2】図1に示すプロセスを経て形成された多芯構造の酸化物超電導線材の構成を示す断面図である。

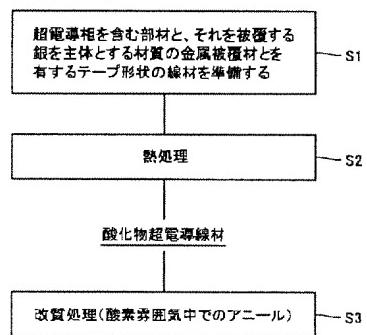
【図3】アニールを行なう前と500°Cの温度でアニールを行なった後の酸化物超電導線材の各温度(K)における臨界電流値  $I_c$  を示す図である。

##### 【符号の説明】

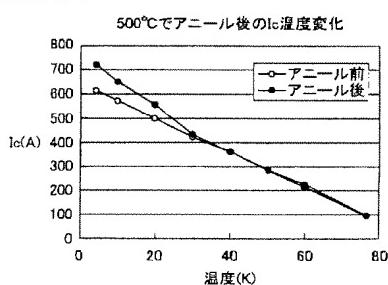
1 酸化物超電導体、2 金属被覆材、5 酸化物超電導線材。

20

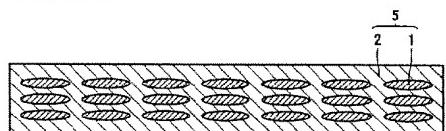
【図1】



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100098316

弁理士 野田 久登

(74)代理人 100109162

弁理士 酒井 行

(72)発明者 兼子 哲幸

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 湯村 洋康

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

F ターム(参考) 4G047 JA05 JC10 KB04 KB14 KB17 LA06 LB01

4G048 AA05 AB06 AC04 AD01 AE05

5G321 AA06 BA01 BA03 DB18 DB47 DB50